

(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(11) 5-275077 (A) (43) 22.10.1993 (19) JP

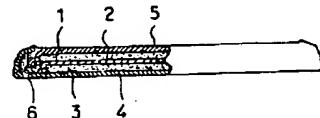
(21) Appl. No. 4-66414 (22) 24.3.1992

(71) AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL(1) (72) KUNIAKI TATSUMI(4)

(51) Int. Cl^s. H01M4/02, H01M10/40

PURPOSE: To enable both use of a carbon material serving as a negative electrode and use of propylene carbonate serving as at least a part of an organic solvent in an electrolytic solution by coating the surface of the carbon material with a thin film of a lithium ion conductive solid electrolyte.

CONSTITUTION: A lithium secondary battery is composed of a positive electrode body 1, a separator 2, a negative electrode body 3, a case 4, a sealing plate 5, an insulating packing 6, and an electrolytic solution. The negative electrode body 3 is manufactured as follows: Namely, 99 parts by weight of a sintered body of a mesophase pitch and one weight part of a dispersion of PTFE are uniformly agitated and dried in a liquid phase into a paste-like state. The obtained negative electrode substance is press-fitted onto a nickel mesh so as to form a carbon electrode, followed by vacuum-drying. Next, the obtained negative electrode body 3 is used as a working electrode, and a lithium electrode is used as its counter electrode, lithium is stored in the negative electrode body 3 until its potential becomes zero volts.



(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(11) 5-275078 (A) (43) 22.10.1993 (19) JP

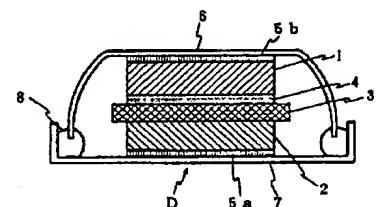
(21) Appl. No. 4-71578 (22) 27.3.1992

(71) MITSUBISHI CABLE IND LTD (72) MASAHIRO KAMAUCHI

(51) Int. Cl^s. H01M4/02, H01M10/40

PURPOSE: To provide a lithium secondary battery, excellent in a cycle life, capable of repeating charge and discharge by forming a hollow carbon molecule film on the surface of metallic lithium or its alloy opposing to a positive electrode.

CONSTITUTION: A separator 3 is provided between a positive electrode 2 and a negative electrode 1, and a negative electrode can 7, which is press-fitted on an external side surface of the positive electrode 2 contacting with a collector 5a, and a negative electrode cap 6, which contacts with a collector 5b press-fitted on an external side surface of the negative electrode 1, are sealed with an insulative body 8. A hollow carbon molecule film 4 is formed on the surface of the negative electrode 1 opposing to the positive electrode 2, and a hollow carbon molecule designated by a molecular formula C_n (where $n \geq 60$) is used as the hollow carbon molecule film 4. Accordingly, a lithium secondary battery, which is excellent in cycle life of charge-and-discharge and has high electromotive force as well as high energy density, can be provided.



(54) SECONDARY BATTERY

(11) 5-275079 (A) (43) 22.10.1993 (19) JP

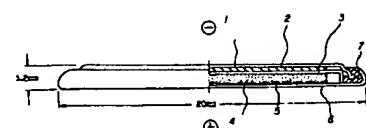
(21) Appl. No. 4-98481 (22) 26.3.1992

(71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) TADAHIKO KUBOTA(1)

(51) Int. Cl^s. H01M4/02, H01M10/40

PURPOSE: To provide a secondary battery excellent both in its charge-and-discharge characteristics and in its self discharge characteristics.

CONSTITUTION: In a secondary battery consisting of a positive electrode 4 containing a positive electrode active substance capable of charge and discharge, a negative electrode 2 containing a negative electrode active substance capable of charge and discharge, a nonaqueous electrolytic solution in which a supporting electrolyte is dissolved, and a separator 3, at least one selected from iron oxide, molybdenum oxide, tungsten oxide, cobalt oxide, and niobium oxide, dipped in a solution of an organic lithium compound is used as its negative electrode active substance.



1: negative electrode sealing plate, 2: negative electrode flux pellet, 4: positive electrode flux pellet, 5: collector, 6: positive electrode case, 7: gasket

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-275077

(43)公開日 平成5年(1993)10月22日

(51)Int.Cl.⁵

H 01 M 4/02
10/40

識別記号

庁内整理番号

D
Z

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 5(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-66414

(22)出願日 平成4年(1992)3月24日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の指定代理人 工業技術院 大阪工業技術
試験所長 (外1名)

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(74)上記1名の代理人 弁理士 三枝 英二

(72)発明者 辰巳 国昭

大阪府池田市神田4丁目12-16

(72)発明者 栄部 比夏里

大阪府箕面市箕面6丁目6-45-202

最終頁に続く

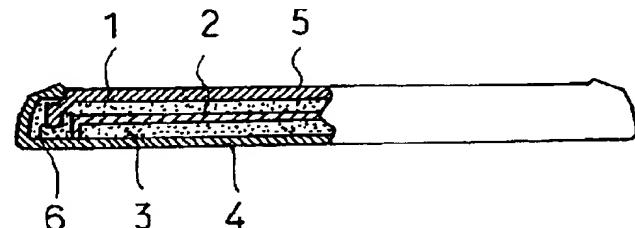
(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用負極

(57)【要約】

【目的】カーボン材を負極として使用し且つ炭酸プロピレンを電解液の有機溶媒の少なくとも一部として使用する改良されたリチウム二次電池を提供することを主な目的とする。

【構成】

1. 負極の構成要素として用いられるカーボン材の表面をリチウムイオン伝導性固体電解質の薄膜でコーティングしたリチウム二次電池用の負極。
2. カーボン材のC軸方向の結晶子サイズ (L_c) が300オングストローム以上である上記項1に記載のリチウム二次電池用の負極。
3. カーボン材の表面をリチウムイオン伝導性固体電解質の薄膜でコーティングした材料を負極の構成要素とするリチウム二次電池。
4. カーボン材のC軸方向の結晶子サイズ (L_c) が300オングストローム以上である上記項3に記載のリチウム二次電池。
5. 電解液の有機溶媒の少なくとも一部として炭酸プロピレンを使用する上記項3に記載のリチウム二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】負極の構成要素として用いられるカーボン材の表面をリチウムイオン伝導性固体電解質の薄膜でコーティングしたリチウム二次電池用の負極。

【請求項2】カーボン材のC軸方向の結晶子サイズ(L_c)が300オングストローム以上である請求項1に記載のリチウム二次電池用の負極。

【請求項3】カーボン材の表面をリチウムイオン伝導性固体電解質の薄膜でコーティングした材料を負極の構成要素とするリチウム二次電池。

【請求項4】カーボン材のC軸方向の結晶子サイズ(L_c)が300オングストローム以上である請求項3に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】電解液の有機溶媒の少なくとも一部として炭酸プロピレンを使用する請求項3に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エネルギー密度、放電特性、サイクル特性などに優れたリチウム二次電池およびそれに用いる負極用材料に関する。

【0002】

【従来技術】負極活物質としてリチウムを使用し、正極活物質として金属カルコゲン化物或いは金属酸化物を使用し、電解液として非プロトン性有機溶媒に種々の塩を溶解させた溶液を使用する、いわゆるリチウム二次電池は、高エネルギー密度型二次電池として注目され、盛んに研究されている。

【0003】従来のリチウム電池では、負極活物質としてのリチウムは、箔状の単体で用いられることが多く、充放電を繰り返すと、樹枝状リチウムが析出して両極が短絡するため、充放電のサイクル寿命が短いという欠点を有する。

【0004】樹枝状リチウムの析出を防止するために、負極活物質としてアルミニウム或いは鉛、カドミウムおよびインジウムを含む可融性合金を使用して、充電時にリチウムを合金として析出させ、放電時にこの合金からリチウムを溶解させる方法が提案されている（米国特許4002492号参照）。しかしながら、このような方法によれば、樹枝状リチウムの析出は抑止できるものの、電池のエネルギー密度が低下する。

【0005】さらに、放電容量を向上させるために、カーボン材にリチウムを担持させることが試みられている。例えば、繊維状乃至粉末状のカーボン材にリチウムを担持することが提案されている（特開昭63-114056号公報、特開昭62-268056号公報参照）。しかしながら、カーボン材をリチウムの担持体として使用するリチウム二次電池においては、カーボン材と電解液との最適の組合せを得ることは極めて困難である。即ち、単独で使用する有機溶媒としては、炭酸ブ

ロピレン（プロピレンカーポネート）が比誘電率、使用温度範囲などの特性に優れており、総合的に見ても炭酸プロピレンに優る特性を示す有機溶媒は、見出されていない。しかしながら、炭酸プロピレンについては、高結晶性のカーボン材を電極として使用する場合には、還元時に炭酸プロピレンの分解が生ずるという問題点が指摘されている（J.Electrochem.Soc.,117(2),222(1970)）。

高結晶性のカーボン材は、発達した層状構造を有しており、リチウムイオンのインターフェースを考慮すると、担持できるリチウム量（容量に相当する）が大きいと考えられるので、炭酸プロピレンを用いる電解液と組合わせてリチウム二次電池の負極として使用できる様にすることが好ましい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、カーボン材を負極として使用し且つ炭酸プロピレンを電解液の有機溶媒の少なくとも一部として使用する改良されたリチウム二次電池を提供することを主な目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような技術の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、カーボン材を負極として使用し且つ炭酸プロピレンを電解液の有機溶媒の少なくとも一部として使用するリチウム二次電池において、負極の構成要素として使用されるカーボン材の表面をリチウムイオン伝導性の固体電解質の薄膜でコーティングすることにより、従来技術の問題点が実質的に解消乃至大幅に軽減されることを見出した。

【0008】即ち、本発明は、下記のリチウム二次電池およびその負極材料を提供するものである：

30 1. 負極の構成要素として用いられるカーボン材の表面をリチウムイオン伝導性固体電解質の薄膜でコーティングしたリチウム二次電池用の負極。

【0009】2. カーボン材のC軸方向の結晶子サイズ(L_c)が300オングストローム以上である上記項1に記載のリチウム二次電池用の負極。

【0010】3. カーボン材の表面をリチウムイオン伝導性固体電解質の薄膜でコーティングした材料を負極の構成要素とするリチウム二次電池。

40 4. カーボン材のC軸方向の結晶子サイズ(L_c)が300オングストローム以上である上記項3に記載のリチウム二次電池。

【0012】5. 電解液の有機溶媒の少なくとも一部として炭酸プロピレンを使用する上記項3に記載のリチウム二次電池。

【0013】本発明において、負極の基本構成要素として用いられるカーボン材の由来（ピッチ系、石油系、PAN系など）、種類（炭素繊維、黒鉛化炭素繊維など）、形態（粉末、繊維状、ペレット、電極などの成形体など）などは、特に制限されないが、電解液に炭酸プロピレンを使用することを考慮すると、2000°C以上

の高温で黒鉛化処理した高結晶性のカーボン材が特に好適である。結晶子の大きさでいうと、C軸方向の結晶子サイズ (L_c) が少なくとも300オングストロームであるカーボン材が特に好ましい。黒鉛化処理温度が200℃を下回る場合には、カーボン材のC軸方向の結晶子サイズ (L_c) が300オングストロームよりも小さくなり、充電時に溶媒として使用される炭酸プロピレンの分解を生じやすい。

【0014】本発明においては、上記のカーボン材の表面にリチウムイオン伝導性の固体電解質の薄膜を形成する。この様な固体電解質としては、ポリエチレンオキシド (PEO)、LiI、Li₃N、Li₅AlO₄、Li₅GaO₄、Li₅FeO₄、Li-Na-β-アルミニナ、LiAlSiO₄、Li₄Zn(GeO₄)₄、Li₁₁N₃Cl₂、Li₆NBr₃、Li₁₃N₄Br₂、Li₅NI₂などが例示される。イオン伝導による拡散速度の観点からは、ポリエチレンオキシドが最も好ましい。

【0015】薄膜を形成する手法は、この様なリチウムイオン伝導性の固体電解質の薄膜が形成される限り、限定されるものではないが、固体電解質を溶媒と混合して塗布する吸着法、適當な表面処理により官能基を付与した重合物 (PEOなど) の官能基と炭素材表面の官能基とをアミド結合、エーテル結合或いはシロキサン結合を介して共有結合させる共有結合法、モノマーを電解重合させる電解析出法、加熱により高分子化合物を気化させ、電極表面に蒸着させる気体蒸着法などが例示される。

【0016】薄膜の厚さは、特に限定されるものではないが、通常0.01~10μm程度である。

【0017】前述の様に、電解液の有機溶媒として炭酸プロピレンを使用し且つ高結晶性のカーボン材を電極に使用すると、還元時に炭酸プロピレンの分解が容易に起こるので、そのままの状態で使用することは不可能である。しかしながら、この様なカーボン材の表面にリチウムイオン伝導性の固体電解質の薄膜を付与する場合には、カーボン電極と電解液との直接的な接触が回避されるので、炭酸プロピレンの分解を抑制しつつ、電気化学的反応のみを進行させることが可能となる。また、溶媒和された状態でリチウムイオンがカーボン層間にインターラーケーション (コインターラーケーション) することが防止され、単位重量当たりの容量を増加させるという効果も達成される。

【0018】本発明によるリチウムイオン伝導性固体電解質の薄膜を形成されたカーボン材は、常法に従ってリチウムを付与され、リチウム二次電池の負極活性物質として使用される。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、電解液の有機溶媒の少なくとも一部として炭酸プロピレンを使用し、負極材料

として高結晶性カーボン材を使用する高性能のリチウム二次電池を得ることができる。

【0020】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の特徴とすることをより一層明確にする。

【0021】実施例1

負極の作製

メソフェーズピッチの焼成体 (熱処理温度3000℃)

99重量部とPTFEのディスページョン (D-1、ダイキン工業(株)製) 1重量部 (固形分として) をを液相で均一に混合攪拌した後、乾燥させ、ペースト状とした。この様にして得られた負極物質3mgをニッケルメッシュに圧着して、炭素電極を作製し、200℃で6時間真空乾燥した。

【0022】一方、1モル/1の濃度でLiClO₄を溶解させた炭酸プロピレンに対し、体積比で10%のプロピレンオキシドを溶解させて電解液とした後、上記の炭素電極を作用極とし、対極としての白金電極および参照極としての銀-塩化銀電極を用いて、1.5Vの定電位電解を行なった。重合の終了時は電流が流れなくなつた時点とし、その後使用する電解液で3回洗浄した。

【0023】次いで、得られた負極体を作用極とし、対極および参照極としてリチウム電極を使用して、電位が0Vとなるまで負極体にリチウムを吸収させた。この操作における条件 (電解液、電流密度など) は、以後行なう電池特性の測定条件と同様にした。

【0024】電池の作製

次いで、下記の構成材料を使用して、図1に断面図として示すリチウム二次電池を作製した。

30 【0025】正極体1…電解二酸化マンガン

セパレータ2…ポリプロピレン不織布

負極体3…上記で得られたもの

電解液…LiClO₄を1モル/1の濃度で溶解させたプロピレンカーポネート

図1において、リチウム二次電池は、上記以外の構成部品として、ケース4、封口板5、絶縁パッキング6を備えている。

【0026】電池特性の測定

上記で得られたリチウム二次電池の放電特性を調べるために50mA/g (負極カーボン基準) の定電流条件下で充放電を行なった。放電容量は、電池電圧が2.0Vに低下するまでの容量とした。

【0027】なお、対照として、リチウムイオン伝導性固体電解質の薄膜を形成しない上記と同様のメソフェーズピッチの焼成体 (熱処理温度1000℃、2000℃および3000℃) をそれぞれ使用する負極体を用いた従来型のリチウム二次電池のについても、同一条件下に電池特性の測定を行なった。

【0028】結果は、表1に示す通りである。

【0029】

表 1

熱処理温度 (°C)	L _c (オングストローム)	放電容量 (A h / k g)	
		1サイクル	10サイクル
実施例 1 3 0 0 0	5 8 0	3 0 0	2 9 0
対照 1 1 0 0 0	2 0	2 5 0	1 4 0
対照 2 2 0 0 0	3 0 0	1 2 5	9 5
対照 3 3 0 0 0	5 8 0	0	0

注：対照3においては、溶媒分解により測定不能であった。

【0030】表1に示す結果から明らかな様に、C軸方向の結晶子サイズ (L_c) が300オングストローム以上である高結晶性カーボン材をリチウムイオン伝導性固体電解質により被覆した負極材料を使用する本発明によれば、従来のリチウム二次電池とは異なって、電解液の有機溶媒の少なくとも一部として炭酸プロピレンを使用して、従来にない高い放電特性およびサイクル特性を備えた高性能のリチウム二次電池を得ることができる。

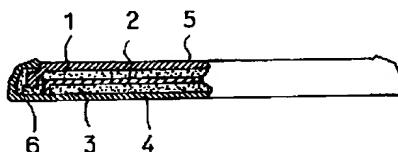
【図面の簡単な説明】

* 【図1】図1は、実施例1で得られた本発明のリチウム二次電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1…正極
- 2…セパレータ
- 3…負極
- 4…ケース
- 5…封口板
- 6…絶縁パッキング

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成4年4月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】本発明においては、上記のカーボン材の表面にリチウムイオン伝導性の固体電解質の薄膜を形成す※

※る。この様な固体電解質としては、ポリエチレンオキシド (PEO)、LiI、Li₃N、Li₅AlO₄、Li₆GaO₄、Li₆FeO₄、Li-Na-β-アルミニナ、LiAlSiO₄、Li₄Zn (GeO₄)、Li₁₁N₃Cl₂、Li₆NBr₃、Li₁₃N₄B₂、Li₆N₂I₂などが例示される。イオン伝導による拡散速度の観点からは、ポリエチレンオキシドが最も好ましい。

フロントページの続き

(72)発明者 橋口 俊一

大阪府箕面市牧落5丁目8番2-212

★(72)発明者 馬淵 昭弘

★ 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 中川 喜照

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内